

IAP20 Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2005

## 明細書

## 化合物半導体膜及び太陽電池とそれらの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、化合物半導体膜、特に亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウム系化合物半導体膜に関する。また、本発明は、太陽電池、特にIb族元素、IIIB族元素及びVIB族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を備えた太陽電池に関する。

## 背景技術

[0002] Ib族元素、IIIB族元素およびVIB族元素を含有する化合物半導体(カルコパイライト型構造の化合物半導体)であるCuInSe<sub>2</sub>(CIS)又はGaを固溶したCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)からなる光吸収層を備えた薄膜太陽電池は、高いエネルギー効率を示し、かつ光照射等によるエネルギー変換効率の劣化がないという利点を有することが報告されている。

[0003] 従来のCIS太陽電池及び従来のCIGS太陽電池では、それぞれ、CIS膜及びCIGS膜上にn型半導体層を化学析出法により形成する。

[0004] CIS膜又はCIGS膜を光吸収層として備えた従来の典型的な太陽電池は、基板と基板上に積層された裏面電極と、p型光吸収層と、バッファー層と、窓層と、透明導電層と、裏面電極と接触するp側電極と、透明導電層と接触するn側電極を含む。

[0005] 従来の太陽電池では、バッファー層には主にCdS膜が用いられてきた。しかし、Cdは有害であるため、Cdを含まないバッファー層を形成することが望まれている。そのため、Zn系化合物半導体膜を用いたZn系バッファー層の開発が行われるようになった(例えば、下記非特許文献1参照)。

非特許文献1: Jpn. Appl. Phys. Vol. 35(1996) pp. 4383-4388、櫛屋等著、「アプリケーション オブ Zn-コンパウンド バッファーレイヤー フォー ポリクリスタライン CuInSe<sub>2</sub> ベースド シン-フィルム ソーラー セルズ」(Application of Zn-Compound Buffer Layer for Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub>-Based Thin-Film Solar Cells)

[0006] しかし、従来の非Cd系化合物半導体膜を用いた非Cd系バッファー層は電気抵抗

が非常に高いために、非Cd系バッファー層を備えた太陽電池のエネルギー変換効率は低いという問題があった。

## 発明の開示

- [0007] 本発明は、前記従来の問題を解決するため、電気抵抗率の低い化合物半導体膜及び太陽電池とそれらの製造方法を提供する。
- [0008] 本発明の化合物半導体膜は、
- 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、
  - 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び
  - I<sub>IIa</sub>族元素
- を含有する。
- [0009] 本発明の化合物半導体膜の製造方法は、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つを含有する化合物と、硫黄を含有する化合物と、I<sub>IIa</sub>族元素を含有するI<sub>IIa</sub>族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製し、所定の温度に調整された前記材料溶液と基体とを接触させて、前記基体上に
- 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、
  - 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び
  - I<sub>IIa</sub>族元素
- を含有する化合物半導体膜を析出させることを特徴とする。
- [0010] 本発明の太陽電池は、基板と導電膜と光吸収層と化合物半導体膜と透明導電層をこの順番で積層するか、又は基板と導電膜と化合物半導体膜と光吸収層と透明導電層をこの順番で積層した太陽電池であって、
- 前記化合物半導体膜は、
- 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、
  - 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び
  - I<sub>IIa</sub>族元素

を含有することを特徴とする。

- [0011] 本発明の太陽電池の製造方法は、基板と導電膜と光吸收層と化合物半導体膜と透明導電層をこの順番で積層するか、又は基板と導電膜と化合物半導体膜と光吸收層と透明導電層をこの順番で積層する太陽電池の製造方法であって、前記化合物半導体膜は、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つを含有する化合物と、硫黄を含有する化合物と、IIa族元素を含有するIIa族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製し、所定の温度に調整された前記材料溶液と前記少なくとも基板とを接触させて、  
A. 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素  
、  
B. 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び  
C. IIa族元素  
を含有する化合物半導体膜を析出させることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、本発明の一実施例における太陽電池の構成を表わす断面図である。  
[図2]図2は、本発明の実施例3における化合物半導体膜の体積抵抗率を示すグラフである。  
[図3]図3は、本発明の実施例3における太陽電池のエネルギー変換効率を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明に係る化合物半導体膜は、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、酸素、硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素及びIIa族元素を含有する。本明細書においては、族の名称は、短周期型周期表に従う。なお、「IIa族」とは、IUPACの推奨する長周期型周期表における「2族」を意味する。  
[0014] 本発明に係る太陽電池は、導電層と、透明導電層と、導電層と透明導電層との間に挟まれた、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有する化合物半導体からなる光吸收層と、光吸收層と透明導電層との間に挟まれた、亜鉛、スズ、カドミウム、イ

ンジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、酸素、硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素及びIIa族元素を含有する化合物半導体膜とを含む。なお、「Ib族」、「IIIb族」及び「VIb族」とは、それぞれ、IUPACの推奨する長周期型周期表における「11族」、「13族」及び「16族」を意味する。本発明の太陽電池は、サブストレート型の太陽電池であってもよいし、スーパーストレート型の太陽電池であってもよい。

- [0015] より具体的には、本発明に係るサブストレート型の太陽電池は、基板と、基板上に形成された導電層と、導電層上に形成された、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、光吸収層上に形成された、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、酸素、硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素及びIIa族元素を含有する化合物半導体膜と、化合物半導体膜上に形成された透明導電層を含むことを特徴とする。
- [0016] 本発明に係るスーパーストレート型の太陽電池は、基板と、基板上に形成された透明導電層と、透明導電層上に形成された、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、酸素、硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素及びIIa族元素を含有する化合物半導体膜と、化合物半導体膜上に形成された、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、光吸収層上に形成された導電層とを含む。
- [0017] 本発明によれば、化合物半導体膜にIIa族元素をドープしたことにより、化合物半導体膜の電気抵抗を低減させることができる。また、本発明によれば、電気抵抗を低減させた化合物半導体膜をバッファ一層として用いることにより、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。
- [0018] 本発明の化合物半導体膜は、上述のように、Zn、Sn、Cd、In、Gaから選ばれる少なくとも一つ、O、Sから選ばれる少なくとも一つ及びIIa族元素を含有している。本発明の化合物半導体膜は、IIa族元素として、1種類のIIa族元素を含む構成であってもよいし、異なる複数種類のIIa族元素を含む構成であってもよい。化合物半導体膜は、IIa族元素が、Mg、Ca、Sr及びBaであることが好ましい。これらの元素を添加すると化合物半導体膜の電気抵抗を良好に低減できるからである。
- [0019] 本発明の化合物半導体膜の製造方法においては、上述のように、水に亜鉛、スズ

、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する化合物、硫黄含有化合物及びIIa族元素化合物を溶解させた材料溶液(水溶液)を用いて、化合物半導体膜を基体上に液相で成長させる方法を適用する。この製造方法によれば、Zn、Sn、Cd、In、Gaから選ばれる少なくとも一つ、O、Sから選ばれる少なくとも一つ、IIa族元素を含有する化合物半導体膜を製造することができる。材料溶液は、アンモニア、アンモニウム塩等を更に溶解させた溶液であってもよい。

- [0020] 材料溶液としては、例えば、IIa族元素化合物として、1種類のIIa族元素を含有する1種類の化合物、1種類のIIa族元素を各々に含有する複数種類の化合物、複数種類のIIa族元素を含有する1種類の化合物又は複数種類のIIa族元素を含有する複数種類の化合物を溶解した溶液が挙げられる。また、材料溶液としては、例えば、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する化合物として、亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素を各々に含有する複数種類の化合物を溶解させた溶液、及び、硫黄含有化合物として、硫黄を含有する1種類の化合物又は硫黄を各々に含有する複数種類の化合物を溶解させた溶液が挙げられる。
- [0021] 本発明の化合物半導体膜の製造方法において、IIa族元素化合物として、IIa族元素の塩化物、IIa族元素のヨウ化物、IIa族元素の臭化物、IIa族元素の硝酸塩、IIa族元素の硫酸塩又はIIa族元素の酢酸塩を用いることができる。
- [0022] 本発明の化合物半導体膜の製造方法では、化合物を析出させる工程における材料溶液のpHが、9以上11以下の範囲内であることが好ましい。材料溶液のpHがこの範囲内であれば、高品質な化合物半導体膜を製造できるからである。なお、材料溶液のpHは材料溶液の温度により変化する。
- [0023] 材料溶液のpHは、例えば、アンモニア及び／又はアンモニウム塩を材料溶液に溶解させることによって調整することができる。また、アンモニア及び／又はアンモニウム塩を材料溶液に溶解させることによってZnやCdが錯体を形成する。錯体が形成されることによってZnやCdが安定化されるため、膜形成反応が穏やかに進行し、緻密で高品質の化合物を形成することができる。したがって、材料溶液を調製する工程で

、水にアンモニアを更に溶かすことにより材料溶液のpHを調整することが好ましい。アンモニアを溶解した材料溶液を用いれば、本発明の化合物半導体膜を効率よく製造することができるからである。また、材料溶液を調製する工程で、水にアンモニウム塩を更に溶かすことにより材料溶液のpHを調整することが好ましい。アンモニアとアンモニウム塩とを溶解した材料溶液を用いれば、化合物半導体膜の下地層(基体)にダメージを与えずに本発明の化合物半導体膜を効率よく製造することができるからである。本発明の化合物半導体膜の製造方法では、例えば、アンモニウム塩として、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、硫酸アンモニウムからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を用いることができる。

- [0024] 本発明の化合物半導体膜の製造方法では、化合物を析出させる工程における材料溶液の所定の温度が、10°C以上100°C以下の範囲内であることが好ましい。材料溶液の温度がこの範囲内であれば、高品質な化合物半導体膜を製造できるからである。
- [0025] 材料溶液と基体とを接触させる際には、基体の表面に材料溶液を塗布してもよいし、基体の一面を含む基体の一部のみを材料溶液に接触させてもよいし、基体を材料溶液に浸漬させてもよい。本発明の化合物半導体膜の製造方法では、化合物を析出させる工程で、基体を材料溶液中に浸漬することが好ましい。浸漬方法を適用すれば、均質な化合物半導体膜を製造できるからであり、また、浸漬時間を制御することによって、簡便に、化合物半導体膜の膜厚を制御することもできるからである。
- [0026] 本発明の化合物半導体膜の製造方法において、材料溶液を調製する工程で、化合物として、酢酸塩、塩化物、ヨウ化物及び硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を水に溶かすことができる。
- [0027] 本発明の化合物半導体膜の製造方法において、材料溶液を調製する工程で、硫黄含有化合物として、チオ尿素及びチオアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を水に溶かすことができる。
- [0028] 本発明の太陽電池は、上述のように、光吸收層と透明導電層との間に本発明の化合物半導体膜を備えた構成である。なお、本発明の化合物半導体膜は、太陽電池におけるバッファー層として機能する。この構成であれば、バッファー層の電気抵抗

を低減できることにより、エネルギー変換効率を向上させることができる。

- [0029] 本発明の太陽電池は、上述のように、本発明の化合物半導体膜をバッファー層として備えた構成である。本発明の化合物半導体膜は、IIa族元素を含まない従来の化合物半導体膜に比べて電気抵抗が小さいため、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。
- [0030] 本発明の太陽電池では、IIa族元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムである構成とすることが好ましい。
- [0031] また、本発明の前記化合物半導体膜の一般式は、 $M_{IIa_x}(O, S)$  又は  $M_{IIa_x}(O, O-H, S)$  (但し、Mは亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、xは0.0008~0.012の範囲)であることが好ましい。IIa族元素の含有率がこの範囲であれば、太陽電池のバッファー層として良好に機能する。
- [0032] 本発明の太陽電池では、光吸収層の化合物半導体が、Ib族元素としてCuを含有し、IIIb族元素としてIn及びGaからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有し、VIb族元素としてSe及びSからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有する構成とすることができる。
- [0033] 本発明の太陽電池の製造方法は、上述のように、バッファー層として機能する化合物半導体膜の形成において、本発明の化合物半導体膜の製造方法を適用する。なお、本発明の太陽電池を製造において、化合物半導体膜を形成する工程以外については、公知のいかなる技術を用いてもよい。
- [0034] 本発明の太陽電池の製造方法によれば、化合物半導体膜におけるIIa族元素の含有率や化合物半導体膜の膜厚を制御することにより、所望の電気抵抗を有する化合物半導体膜を形成することができる。化合物半導体膜におけるIIa族元素の含有率は、材料溶液に溶解させるIIa族元素化合物の濃度や化合物の析出における材料溶液の温度によって制御することができる。

### 実施例 1

- [0035] 実施例1では、 $CuInSe_2$  薄膜を表面に有する基体と、材料溶液とを接触させることにより、基体の $CuInSe_2$  薄膜上にZn系化合物半導体膜を製造する場合について説明する。

- [0036] まず、スパッタリング法を適用して、ガラス基板上にMo膜を形成した。その後、Mo膜上にCuInSe<sub>2</sub>薄膜を形成した。これにより、基体の作製が完了した。
- [0037] 次に、亜鉛を含有するZn化合物(塩)である塩化亜鉛(ZnCl<sub>2</sub>)と、硫黄を含有する化合物であるチオ尿素(NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>)と、Caを含有するIIa元素化合物である塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)と、塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)とを水に溶解させて、Zn系化合物半導体膜を形成するための材料溶液を調製した。材料溶液は、塩化亜鉛の濃度が0.01mol/L、チオ尿素の濃度が0.2mol/L、塩化カルシウムの濃度が0.0001mol/L、塩化アンモニウムの濃度が0.5mol/Lとなるように調整した。材料溶液を調製した後に、材料溶液を入れた容器を85°Cに保たれた温水槽に静置して、材料溶液の温度を85°Cに調整した。材料溶液の温度が安定した後に、CuInSe<sub>2</sub>薄膜を有する基体を、約20分間、材料溶液に浸漬した。その後、材料溶液から基体を引き上げ、引き続き、純水で洗浄した。これにより、Zn系化合物半導体膜を得た。
- [0038] 本実施例1のZn系化合物半導体膜の組成をX線光電子分光分析法で分析した。この分析において、Zn系化合物半導体膜からZn、O、Sが検出された。また、Oの1s軌道の結合エネルギーを測定することにより、Zn系化合物半導体膜中におけるOがO単独とOHとの二つの状態で存在していることがわかった。また、高周波発光分析装置(ICP)により分析したところ、Zn系化合物半導体膜には、Caが含まれていることがわかった。各元素の濃度は、Znが46.24原子%であり、Oが37.8原子%であり、Sが11.1原子%であり、Hが4.4原子%であり、Caが約0.46原子%であった。
- [0039] 上記の製造方法に従えば、基体のCuInSe<sub>2</sub>薄膜上にZn(O, OH, S):Ca膜を容易に製造することができた。
- [0040] 得られた化合物半導体膜の体積抵抗率(Ω·cm)は2×10<sup>9</sup>であった。
- [0041] 次に、バッファー層として上記のZn系化合物半導体膜を備えた太陽電池の一例について、図1を参照しながら説明する。
- [0042] 図1に示された太陽電池は、サブストレート型の太陽電池であって、ガラス基板11(基板)と、ガラス基板11上に形成されたMo膜12(導電層)と、Mo膜12の一部の表面上に形成されたCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>膜13(光吸収層)と、Mo膜12の他の一部の表面上に形成されたp側取り出し電極17と、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>膜13上に形成されたZn(O

, OH, S) : Ca膜14 (Zn系化合物半導体膜)と、Zn(O, OH, S) : Ca膜14上に形成されたZnO膜15(窓層)と、ZnO膜15上に形成されたインジウム—錫酸化物合金(IT O)膜16(透明導電層)と、ITO膜16の一部の表面上に形成されたn側取り出し電極18とを含む。

- [0043] 図1に示された太陽電池は以下のようにして製造した。まず、ガラス基板11を準備した。次に、スパッタリング法を適用して、ガラス基板11の全面に、導電層(裏面電極)としてMo膜12(膜厚 $1\mu\text{m}$ )を形成した。次に、Mo膜12の全面に、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>膜13(膜厚 $2\mu\text{m}$ )を蒸着法によって形成した。
- [0044] 次に、前記と同じ方法によって、Zn(O, OH, S) : Ca膜14(膜厚100nm)をCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>膜13の全面に形成した。次に、Zn(O, OH, S) : Ca膜14の全面に、ZnO膜15(膜厚100nm)をスパッタリング法によって形成した。次に、ZnO膜15の全面に、ITO膜16(膜厚100nm)をスパッタリング法によって形成した。ZnO膜15及びITO膜16を形成するためのスパッタリングは、ガス圧が $1.07\text{Pa}$  ( $8 \times 10^{-3}\text{Torr}$ )であるアルゴンガス雰囲気中で、500Wの高周波パワーをターゲットに印加して行った。次に、ITO膜16を形成した後に、MoとCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>の硬度差を利用してCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>膜を機械的に削り取り、Mo膜12の一部を露出させた。次に、ITO膜16の表面及びMo膜12の露出した表面を覆うように電極パターンが描かれたマスクをつけて、NiCr膜を電子ビーム蒸着法によって形成し、引き続き、Au膜を電子ビーム蒸着法によってNiCr膜の全面に形成し、p側取り出し電極17(膜厚350nm)とn側取り出し電極18(膜厚350nm)とを形成した。これにより、図1に示された太陽電池が完成した。
- [0045] 図1に示された太陽電池に、AM(エアマス)が1.5であり、強度が $100\text{mW/cm}^2$ である擬似太陽光を照射して、太陽電池特性を測定した。その結果、開放電圧が0.64Vであり、短絡電流が $34.2\text{mA/cm}^2$ であり、曲線因子が0.65であり、エネルギー変換効率が14.2%であった。
- [0046] (比較例1)  
実施例1との比較のために、実施例1におけるZn(O, OH, S) : Ca膜14に代えてZn(O, OH, S)膜を形成した以外は、図1に示された太陽電池と同じ方法で比較例の太陽電池を製造した。なお、Zn(O, OH, S)膜は、材料溶液に塩化カルシウムを溶

解させなかつたこと以外は、Zn(O, OH, S) : Ca膜14と同じ方法で形成した。

[0047] 比較例の太陽電池に対しても、図1に示された太陽電池に対する測定方法と同一の方法によって太陽電池特性を測定したところ、開放電圧が0. 26Vであり、短絡電流が12. 0mA/cm<sup>2</sup>であり、曲線因子が0. 23、エネルギー変換効率が0. 7%であった。

[0048] 比較例の太陽電池に対する太陽電池特性は、図1に示された太陽電池に比べて劣っている。この劣化はZn(O, OH, S)膜の体積抵抗率が高いことによる。

## 実施例 2

[0049] 実施例2では、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>薄膜を表面に有する基体と、材料溶液とを接触させることにより、基体のCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>薄膜上にZn系化合物半導体膜を製造する場合について説明する。

[0050] まず、スパッタリング法を適用して、ガラス基板上にMo膜を形成した。その後、Mo膜上にCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>薄膜を形成した。これにより、基体の作製が完了した。

[0051] 次に、亜鉛を含有するZn化合物(塩)である酢酸亜鉛(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)と、硫黄を含有するS化合物であるチオ尿素(NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>)と、Baを含有するIIa元素化合物である塩化バリウム(BaCl<sub>2</sub>)と、アンモニア(NH<sub>3</sub>)と、酢酸アンモニウム(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)とを水に溶解させて、材料溶液を調製した。材料溶液は、酢酸亜鉛の濃度が0. 01mol/L、チオ尿素の濃度が0. 2mol/L、塩化バリウムの濃度が0. 0001mol/L、アンモニアの濃度が0. 5mol/L、酢酸アンモニウムの濃度が0. 1mol/Lとなるよう調整した。材料溶液を調製した後に、材料溶液を入れた容器を85°Cに保たれた温水槽に静置して、材料溶液の温度を85°Cに調整した。材料溶液の温度が安定した後に、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>薄膜を有する基体を、約20分間、材料溶液に浸漬した。その後、材料溶液から基体を引き上げ、引き続き、純水で洗浄した。これにより、Zn系化合物半導体膜の製造が完了した。

[0052] 本実施例2のZn系化合物半導体膜の組成をX線光電子分光分析法で分析した。この分析において、Zn系化合物半導体膜からZn、O、Sが検出された。また、Oの1s軌道の結合エネルギーを測定することにより、Zn系化合物半導体膜中におけるOがO単独とOHとの二つの状態で存在していることがわかった。また、高周波発光分析

装置(ICP)により分析したところ、Zn系化合物半導体膜には、Baが含まれていることがわかった。各元素の濃度は、Znが46. 24原子%であり、Oが37. 8原子%であり、Sが11. 1%原子であり、Hが4. 4原子%であり、Baが0. 46原子%であった。すなわち、Zn1原子あたり、Baは0. 01原子%であった。

- [0053] 上記の製造方法に従えば、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜上に $\text{Zn(O, OH, S)}_x:\text{Ba}$ 膜を容易に製造することができた。
- [0054] 得られた化合物半導体膜の体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )は $2 \times 10^9$ であった。
- [0055] 次に、実施例1と同様にして太陽電池を作成した。この太陽電池に、AM(エアマス)が1. 5であり、強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ である擬似太陽光を照射して、太陽電池特性を測定した。その結果、開放電圧が0. 65Vであり、短絡電流が $34. 5\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、曲線因子が0. 66であり、エネルギー変換効率が14. 8%であった。
- [0056] 実施例1から2については $\text{Zn(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素を用いた例を挙げたが、 $\text{Zn(O, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{Sn(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{Cd(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{CdZn(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{ZnSn(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{In(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{Ga(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{InGa(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{ZnGa(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{ZnIn(O, OH, S)}_x:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{CdS}:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{ZnS}:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{In}_2\text{S}_3:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{IIa}$ 属元素、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{IIa}$ 属元素を用いても同様の効果を得ることが出来る。

### 実施例 3

- [0057] 塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )の添加量を変化させ、 $\text{ZnCa}_x(\text{O, OH, S})$ のxの値を次の表1に示すようにした以外は、実施例と同様に実験した。その結果、化合物半導体膜と太陽電池の測定値を表1に示す。
- [0058] [表1]

実験番号	ZnCa <sub>x</sub> (O, OH, S)のx値(原子比)	体積抵抗率(Ω·cm)	開放電圧(V)	短絡電流(mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子	エネルギー変換効率(%)
1	—	1×10 <sup>13</sup>	0.26	8.5	0.23	0.5
2	0.0001	1×10 <sup>13</sup>	0.26	12.0	0.33	1.0
3	0.0008	8×10 <sup>9</sup>	0.63	32.8	0.63	13.0
4	0.001	8×10 <sup>9</sup>	0.63	33.1	0.63	13.1
5	0.005	4×10 <sup>9</sup>	0.63	33.6	0.64	13.5
6	0.01	2×10 <sup>9</sup>	0.64	34.2	0.65	14.2
7	0.012	2×10 <sup>9</sup>	0.64	34.1	0.65	14.2
8	0.1	4×10 <sup>8</sup>	0.45	26.0	0.43	5.0

[0059] 表1から本実施例の化合物半導体膜と太陽電池は良好な結果を示した。

[0060] 実施例3の化合物半導体膜の体積抵抗率の結果を図2にグラフで示す。ZnCa<sub>x</sub>(O, OH, S)のx値が0.0008～0.012(原子比)の範囲が特に好ましいことが分かる。

[0061] 図3は実施例3の太陽電池のエネルギー変換効率(%)をグラフ化したもので、ZnCa<sub>x</sub>(O, OH, S)のx値が0.0008～0.012(原子比)の範囲が特に好ましいことが分かる。

#### 実施例 4

[0062] 塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)に換え、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)、又は塩化ストロンチウム(SrCl<sub>2</sub>)とした以外は、実施例1と同様に実験した。その結果、化合物半導体膜と太陽電池の測定値を表2に示す。ここで、IIa族化合物添加量(原子比)は、化合物半導体膜の一般式、MIIa<sub>x</sub>(O, OH, S)(但し、MはZn)のxを示す。

[0063] [表2]

実験番号	IIa族化合物添加量(原子比)	体積抵抗率(Ω·cm)	開放電圧(V)	短絡電流(mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子	エネルギー変換効率(%)
9	MgCl <sub>2</sub> 0.001	9×10 <sup>9</sup>	0.63	34.8	0.66	14.5
10	MgCl <sub>2</sub> 0.01	2×10 <sup>9</sup>	0.62	33.6	0.64	13.3
11	SrCl <sub>2</sub> 0.001	7×10 <sup>9</sup>	0.63	34.5	0.65	14.1
12	SrCl <sub>2</sub> 0.01	3×10 <sup>9</sup>	0.63	33.8	0.63	13.4

[0064] 表2から本実施例の化合物半導体膜と太陽電池は良好な結果を示した。

## 実施例 5

[0065] 実施例1において金属元素を含む成分を換える実験をした。塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )に換え、塩化スズ、塩化カドミウム、塩化インジウム及び塩化ガリウムとした以外は、実施例1と同様に実験した。その結果、化合物半導体膜と太陽電池の測定値を表3に示す。

[0066] [表3]

実験番号	金属化合物添加量(原子比)	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot cm$ )	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子	エネルギー変換効率(%)
13	塩化スズ 0.005	$6 \times 10^9$	0. 64	34. 5	0. 63	13. 9
14	塩化カドミウム 0.005	$4 \times 10^9$	0. 63	34. 0	0. 64	13. 7
15	塩化インジウム 0.005	$6 \times 10^9$	0. 65	33. 1	0. 64	13. 8
16	塩化ガリウム 0.005	$5 \times 10^9$	0. 65	34. 2	0. 64	14. 2

[0067] 表3から本実施例の化合物半導体膜と太陽電池は良好な結果を示した。

[0068] [産業上の利用可能性]

本発明は、太陽電池の特性、特にエネルギー変換効率を向上させるために利用できる。

## 請求の範囲

- [1] A. 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素  
 、  
 B. 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び  
 C. IIa族元素  
 を含有する化合物半導体膜。
- [2] 前記IIa族元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選ばれる少なくとも一つの元素である請求項1に記載の化合物半導体膜。
- [3] 前記化合物半導体は、  
 $Zn(O, S)$ :IIa属元素、  
 $Zn(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $Sn(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $Cd(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $CdZn(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $ZnSn(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $In(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $Ga(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $InGa(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $ZnGa(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $ZnIn(O, OH, S)$ :IIa属元素、  
 $CdS$ :IIa属元素、 $ZnS$ :IIa属元素、  
 $In_{\frac{2}{3}}S_{\frac{3}{2}}$ :IIa属元素、 $Ga_{\frac{2}{3}}S_{\frac{3}{2}}$ :IIa属元素、又は  
 $In_{\frac{2}{3}}O_{\frac{3}{2}}$ :IIa属元素、 $Ga_{\frac{2}{3}}O_{\frac{3}{2}}$ :IIa属元素である請求項1に記載の化合物半導体膜。  
 (但し、上記括弧内は金属イオン(群)と電気的中性を保つために必要な陰イオン群  
 を示す。金属イオン(群)と括弧内の陰イオンが電気的中性を保っている)
- [4] 前記化合物半導体膜の体積抵抗率は、 $5 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 以上 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 以下で  
 ある請求項1に記載の化合物半導体膜。
- [5] 前記化合物半導体膜の一般式は、 $M_{IIa_x}(O, S)$ 又は $M_{IIa_x}(O, OH, S)$ (但し、M

は亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、 $x$ は0.0008～0.012の範囲)である請求項1に記載の化合物半導体膜。

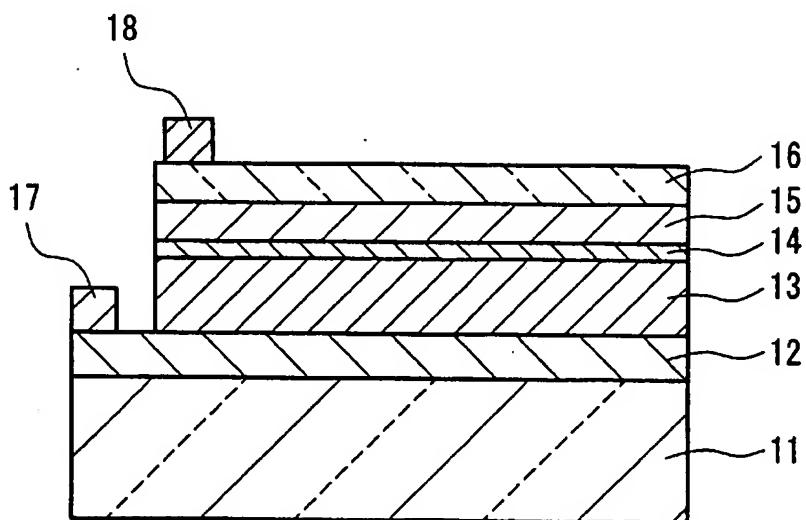
- [6] 前記化合物半導体膜の膜厚は、10nm以上150nm以下の範囲内である請求項1に記載の化合物半導体膜。
- [7] 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つを含有する化合物と、硫黄を含有する化合物と、IIa族元素を含有するIIa族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製し、  
所定の温度に調整された前記材料溶液と基体とを接触させて、前記基体上に  
A. 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素  
、  
B. 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び  
C. IIa族元素  
を含有する化合物半導体膜を析出させる化合物半導体膜の製造方法。
- [8] 前記IIa族元素化合物として、前記IIa族元素の塩化物、前記IIa族元素のヨウ化物、前記IIa族元素の臭化物、前記IIa族元素の硝酸塩、前記IIa族元素の硫酸塩又は前記IIa族元素の酢酸塩を用いる請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [9] 前記化合物半導体膜を析出させる工程における前記材料溶液のpHは、9以上11以下の範囲内である請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [10] 前記材料溶液を調製する工程において、前記水にアンモニアを更に溶かすことにより前記材料溶液のpHを調整する請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [11] 前記材料溶液を調製する工程において、前記水にアンモニウム塩を更に溶かすことにより前記材料溶液のpHを調整する請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [12] 前記材料溶液を調製する工程において、前記アンモニウム塩として、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、硫酸アンモニウムからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を用いる請求項11に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [13] 前記化合物半導体膜を析出させる工程において、前記材料溶液の前記所定の温

度が、10°C以上100°C以下の範囲内である請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。

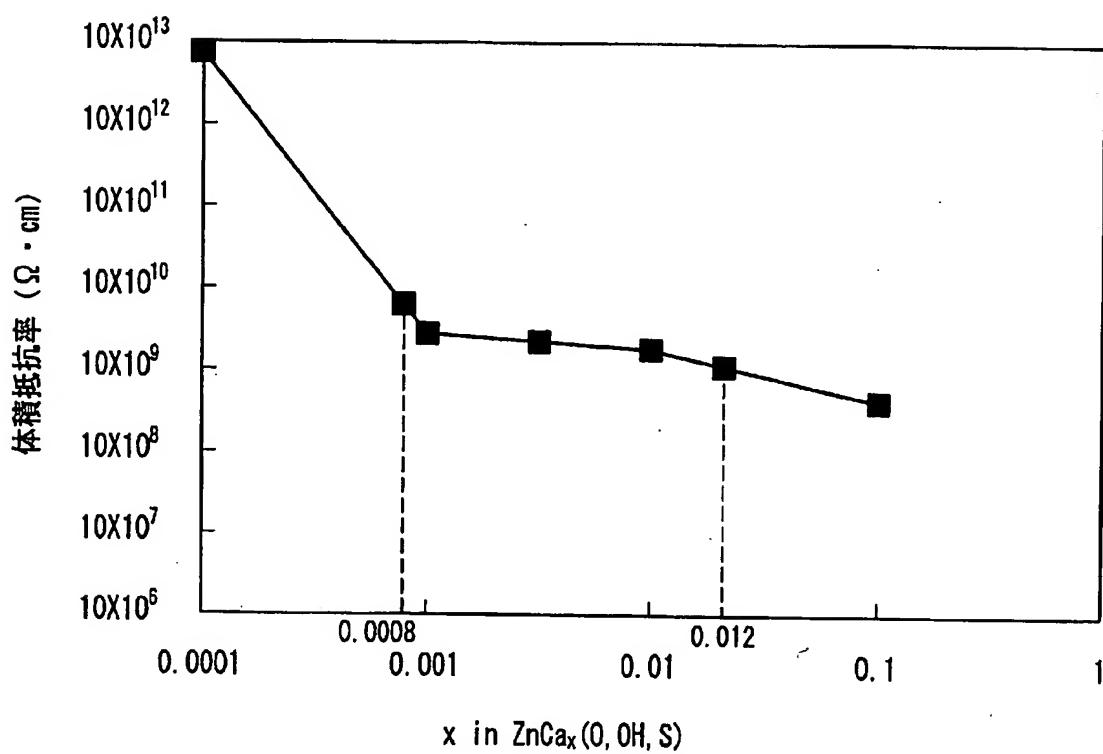
- [14] 前記化合物半導体膜を析出させる工程で、前記基体を前記材料溶液中に浸漬する請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [15] 前記材料溶液を調製する工程で、前記金属含有化合物として、酢酸塩、塩化物、ヨウ化物及び硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を前記水に溶かす請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [16] 前記材料溶液を調製する工程で、前記S化合物として、チオ尿素及びチオアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を前記水に溶かす請求項7に記載の化合物半導体膜の製造方法。
- [17] 基板と導電膜と光吸收層と化合物半導体膜と透明導電層をこの順番で積層するか、又は基板と導電膜と化合物半導体膜と光吸收層と透明導電層をこの順番で積層した太陽電池であって、  
前記化合物半導体膜は、
  - A. 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、
  - B. 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び
  - C. IIa族元素を含有することを特徴とする太陽電池。
- [18] 前記IIa族元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムである請求項17に記載の太陽電池。
- [19] 前記化合物半導体膜の一般式は、 $M_{IIa}^x(O, S)$ 又は $M_{IIa}^x(O, OH, S)$ (但し、Mは亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素、xは0.0008~0.012の範囲)である請求項17に記載の太陽電池。
- [20] 前記化合物半導体膜の膜厚が10nm以上150nm以下の範囲内である請求項17に記載の太陽電池。
- [21] 前記光吸收層は、Ib族元素、IIIa族元素及びVIIa族元素を含有する化合物半導体である請求項17に記載の太陽電池。

- [22] 前記光吸収層の前記化合物半導体は、前記Ib族元素としてCuを含有し、前記IIIB族元素としてIn及びGaからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有し、前記VIB族元素としてSe及びSからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有する請求項17に記載の太陽電池。
- [23] 基板と導電膜と光吸収層と化合物半導体膜と透明導電層をこの順番で積層するか、又は基板と導電膜と化合物半導体膜と光吸収層と透明導電層をこの順番で積層する太陽電池の製造方法であつて、  
前記化合物半導体膜は、  
亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つを含有する化合物と、硫黄を含有する化合物と、IIa族元素を含有するIIa族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製し、  
所定の温度に調整された前記材料溶液と前記少なくとも基板とを接触させて、  
A. 亜鉛、スズ、カドミウム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも一つの元素  
、  
B. 酸素及び硫黄から選ばれる少なくとも一つの元素、及び  
C. IIa族元素  
を含有する化合物半導体膜を析出させることを特徴とする太陽電池の製造方法。

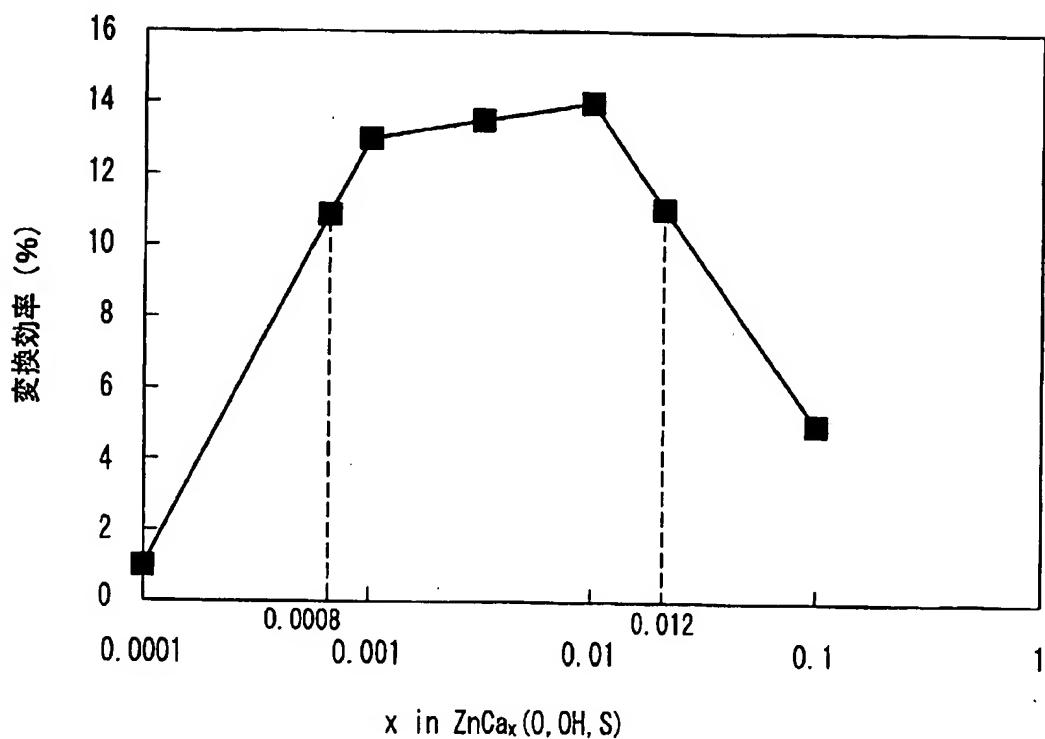
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017756

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/0336, H01L31/072

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/00-31/119

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-323733 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), & DE 100010177 A & US 6259016 B	1-2, 4, 6, 17-18, 20-22 7, 14, 23
X	JP 2000-332273 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), (Family: none)	1-2, 4, 6, 17-18, 20-22 7-16, 23
X	JP 11-26789 A (Yazaki Corp.), 29 January, 1999 (29.01.99), (Family: none)	1-4, 6, 17-18, 20-22

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 February, 2005 (04.02.05)

Date of mailing of the international search report

22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017756

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	C.H.HUANG et al., "Study of Cd-free buffer layers using Inx(OH,S)y on CIGS solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.69, 2001, pages 131 to 137	1-23
Y	K. KUSHIYA et al., "Application of Zn-Compound Buffer Layers for Polycrystalline CuInSe <sub>2</sub> -Based Thin-Film solar cells", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, August 1996, Part 1, No.8, pages 4383 to 4388	1-23
X	I.K.SOU et al., "Molecular-beam epitaxy-grown ZnMgS ultraviolet photodetectors", Applied Physics Letters, Vol.78, No.13, 26 March, 2001 (26.03.01), pages 1811 to 1813	1-4, 6

BEST AVAILABLE COPY

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/0336, H01L31/072

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/00-31/119

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-323733 A (松下電器産業株式会社) 2000. 11. 24	1-2, 4, 6, 17-18, 20-22
Y	& DE 100010177 A & US 6259016 B	7, 14, 23
X	JP 2000-332273 A (松下電器産業株式会社) 2000. 11. 30 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 17-18, 20-22
Y		7-16, 23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04. 02. 2005

## 国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

浜田 聖司

2K 9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P 11-26789 A (矢崎総業株式会社) 1999. 01. 29 (ファミリーなし)	1-4, 6, 17-18, 20-22
Y	C.H.HUANG et al., "Study of Cd-free buffer layers using In <sub>x</sub> (OH,S) <sub>y</sub> on CIGS solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.69, 2001, pp.131-137	1-23
Y	K.KUSHIYA et al., "Application of Zn-Compound Buffer Layers for Polycrystalline CuInSe <sub>2</sub> -Based Thin-Film solar cells", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, August 1996, Part 1, No.8, pp.4383-4388	1-23
X	I.K.SOU et al., "Molecular-beam epitaxy-grown ZnMgS ultraviolet photodetectors", Applied Physics Letters, Vol.78, No.13, 26 March 2001, pp.1811-1813	1-4, 6